BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DES VERHALTENS ORGANISCHER ESTER DER SALPETRIGEN SÄURE GEGENÜBER ANORGANISCHEN SÄUREHALOGENIDEN

Verfahren zur Umesterung von Estern anorganischer Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Halogenide der vom Arsen, Silizium oder dem vierwertigen Schwefel sich ableitenden Sauerstoffsäuren auf Salpetrigsäureester ein- oder mehrwertiger aliphatischer oder aromatischer Alkohole oder Halogenhydrine einwirken läßt. D.R.P.a. A. 44312 IV/12. o 1. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

VON

WERNER BOLZANI

AUS BERLIN-SCHLACHTENSEE

TAG DER PROMOTION: 6. AUGUST 1926

★

BERLIN 1926

PREUSSISCHE DRUCKEREI- UND VERLAGS-AKTIENGESELLSCHAFT, BERLIN SW 48

REFERENTEN:

1. PROF. DR. H. THOMS
2. PROF. DR. STOCK

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER

HERRN PROF. DR. K. W. ROSENMUND

GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0114

Allgemeiner Teil.

Gelegentlich einer Darstellung von Glykolchloracetin nach der im Beilstein 4. Aufl. Bd. 1 S. 337 angegebenen Reaktion durch Einwirkung von Acetylchlorid auf β-Chloräthylnitrit wurde die Beobachtung gemacht, daß auch andere Körper mit stark reaktionsfähigem Halogen auf Salpetrigsäureester im gleichen Sinne unter Austritt von Nitrosylchlorid und Bildung von Estern einwirken. Hierbei stellte sich jedoch heraus, daß nur ein gewisser Teil derartiger Halogenide in dem gewünschten Sinne reagierte, entgegen der allgemein gehaltenen Behauptung Louis Henrys (Bull. Acad. Roy. de Belgique [3] *23* S. 148—152), der bereits die Beobachtung gemacht hatte, daß die Chloride der Phosphorsäuren mit Amylnitrit unter Austritt von Nitrosylchlorid die Phosphorsäureester des Amylalkohols lieferten. Henry stellt auf Grund der Reaktion: Phosphorsäurechloride . . . . . Amylnitrit, darüber hinaus auch für die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Salpetrigsäureester eine Theorie auf, daß auch hierbei das Halogen primär mit dem NO-Radikal sich zu Nitrosylchlorid vereinige unter Bildung des entsprechenden Alkohols, das gebildete Nitrosylchlorid sodann sekundär durch das Wasser der konz. Halogenwasserstoffsäure in Salzsäure und salpetrige Säure gespalten würde. Diese Theorie ist meines Erachtens falsch, vielmehr handelt es sich bei der Einwirkung von konz. Halogenwasserstoffsäuren, wie sie H. zur Anwendung brachte, auf Salpetrigsäureester um einen einfachen Verseifungsvorgang. Auf Grund seiner Theorie läßt sich H. zu oben bereits angeführter Verallgemeinerung verleiten, die, wie Beispiele lehren, nicht berechtigt war. So ergaben einige zunächst vorgenommene Stichversuche bereits, daß zwar eine gewisse Anzahl anorganischer Chloride von Säurechloridcharakter unter Austritt von Nitrosylchlorid organische Ester anorganischer Säuren lieferten, eine andere Gruppe jedoch unter Austritt von Stickoxyden und teilweiser Zersetzung die Halogenwasserstoffester der betreffenden Alkohole entstehen ließ.

Die Tatsache, daß die Reaktion der Henryschen Behauptung entgegen keineswegs verallgemeinerungsfähig

ist, mag wohl der Grund sein, weshalb in der Folgezeit von keiner Seite irgendwelche weiteren Untersuchungen darüber angestellt wurden und seine Beobachtung in Vergessenheit geriet. Die Untersuchung der Frage, wo und in welcher Weise sich die Reaktionsmöglichkeit zwischen dem NO-Rest und stark reaktionsfähigem Halogen mit Erfolg verwenden lassen würde, erschien um so interessanter, als Hoffnung bestand, auf diesem Wege einerseits bekannte Körper in besserer Weise als bisher und andererseits noch unbekannte und schwer zugängliche Körper darstellen zu können. Es sei vorausgeschickt, daß die vorliegende Arbeit nur einen Teil dieser Untersuchungen darstellt. In ihrer Gesamtheit bildet sie einen ziemlich großen Komplex und verspricht zu den verschiedensten wissenschaftlich und evtl. auch technisch wichtigen Ergebnissen zu führen. Dieser in vorliegender Dissertation zusammengefaßte und in seinem Rahmen abgeschlossene Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit der Einwirkung von Siliziumtetrachlorid und Thionylchlorid auf die Salpetrigsäureester verschiedenster Alkohole, um auf diesem Wege einer solchen „Umesterung" die Alkyl- resp. Arylester der Kieselsäure und der schwefligen Säure darzustellen. Über die rein wissenschaftliche Untersuchung hinaus wurde besonderer Wert auf die Ausarbeitung des Verfahrens in technischer Hinsicht gelegt, d. h. unter Berücksichtigung technisch zur Verfügung stehender Apparaturen und Materialien die Erreichung möglichst hoher Ausbeuten erstrebt. Tatsächlich erwies sich dieses Verfahren als ganz besonders geeignet. Ehe nun auf die aus der Eigenart des Verfahrens sich ergebenden Vorteile im einzelnen eingegangen werden soll, sei eine kurze Übersicht über die bisher gebräuchliche Darstellung der Kieselsäure- und Schwefligsäureester vorausgeschickt.

Die Darstellung der Kieselsäureester ist bisher fast ausschließlich durch Einwirkung von Siliziumtetrachlorid auf die Alkohole ausgeführt worden. Die Nachteile, die dieser Methode anhaften, treten besonders deutlich hervor bei Versuchen, den sek. Kieselsäureester des Glykols darzustellen, wobei statt des gewünschten Esters der Kieselsäureester des Äthylenchlorhydrins entsteht. Dieser letztgenannte Ester, also das Tetra-β-chloräthylsilikat, ist bereits von Taurke [1]) dargestellt worden. T. ging dabei vom Glykol aus und zeigte, daß sich die Reaktion zwischen Glykol und Siliziumtetrachlorid in zwei Phasen vollzieht, indem das Glykol zunächst in β-Chloräthylalkohol und dieser dann in den gewünschten Kieselsäureester durch Einwirkung weiterer

[1]) *B. 38*, 1668

Mengen Siliziumtetrachlorid umgewandelt wird [2]). Nach T.'s Verfahren wird hierbei der β-Chloräthylalkohol sogar erst isoliert, um dann weiter verarbeitet zu werden. T. nimmt den Verlauf der Reaktion so an, daß das Siliziumtetrachlorid in der ersten Phase chlorierend wirke, sodann in der zweiten sich die Esterbildung vollziehe, weshalb er wohl auch in dem im ersten Arbeitsgang abgeschiedenen Produkt Siliziumdioxyd vermutete. Es scheint mir jedoch keine Veranlassung vorzuliegen, anzunehmen, daß das Siliziumtetrachlorid gegenüber alkoholischen Gruppen unter verhältnismäßig gleichen Bedingungen qualitativ verschiedenartige Reaktionen auslösen, und zwar bei Vorhandensein zweier alkoholischer Hydroxyle, dem ersten gegenüber chlorierend, nach Umwandlung desselben, dem anderen gegenüber sich esterbildend verhalten sollte. Es ist meines Erachtens für die Bildung von fast ausschließlich Äthylenchlorhydrin in der ersten Phase die Erklärung in der Einwirkung der aus dem Glykol und dem Siliziumtetrachlorid freigewordenen Salzsäure zu suchen. Während hierbei im Anfang der Reaktion die Salzsäure aus der Einwirkung des Säurechlorids auf Glykol stammen muß, was nur unter gleichzeitiger Bildung von Kieselsäureester geschehen kann, werden die weiteren Mengen Salzsäure durch die Zersetzung des Siliziumtetrachlorids durch Wasser geliefert; letzteres bildet sich fortlaufend infolge der Chlorierung des Glykols durch die Salzsäure. Diese sonst so nachteiligen Nebenreaktionen fallen bei der Darstellung des β-Chloräthylsilikats aus Siliziumtetrachlorid und Glykol weniger ins Gewicht, da eine teilweise Chlorierung ja im Sinne der Reaktion liegt. Wohl aber wirken sie in den übrigen Fällen außerordentlich störend und machen die Darstellung halogenfreier sek. Kieselsäureester mehrwertiger Alkohole, z. B. des sek. Glykolsilikats aus Siliziumtetrachlorid und Glykol, unmöglich. Um diesen letztgenannten Körper darstellen zu können, bedienten sich Knorr u. Weyland [3]) der Möglichkeit einer doppelten Umsetzung zwischen Tetramethylsilikat und Glykol, indem sie beides unter Druck und Erwärmung aufeinander einwirken ließen, wobei dann Methylalkohol und das gewünschte Silikat entstanden. Sie betonen hierbei ausdrücklich die Unmöglichkeit, den Glykolkieselsäureester aus Glykol und Siliziumtetrachlorid darstellen zu können.

---

[2]) I. $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix} + HCl = \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2OH\end{matrix} - H_2O;$

II. $4\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2OH\end{matrix} + SiCl_4 = \begin{matrix}ClC_2H_4O\\Cl\cdot C_2H_4O\end{matrix}\!\!>\!Si\!<\!\!\begin{matrix}O\cdot C_2H_4\cdot Cl\\OC_2H_4\cdot Cl\end{matrix} - 4HCl$

[3]) *D. R. P. 285285 (22. III. 1924).*

Die Darstellung von Estern der schwefligen Säure ist im Laufe der Zeit von verschiedenen Forschern mit mehr oder weniger Erfolg versucht worden. Zuerst hat Carius in seinen Arbeiten „Über die Chloride des Schwefels“ [4]) den Dimethylester der schwefligen Säure erhalten und ihn näher beschrieben. Die Einwirkung des Schwefelchlorids resp. Schwefelchlorürs auf Alkohol vollzieht sich dabei nach seinen Angaben in recht komplizierter Weise. Nur bei Anwendung großer Mengen Ausgangsmaterial erhält er den Ester in ausreichender Reinheit neben zahlreichen anderen Produkten, wie Schwefeldioxyd, Salzsäure, Merkaptan, Äther und Methylchlorid. Wie aus den von ihm angegebenen Formelbildern ersichtlich, entsteht bei seinem Verfahren Thionylchlorid als Zwischenprodukt; letzterem dürfte wohl die Bildung des Schwefligsäureesters ausschließlich zuzuschreiben sein. Demzufolge hat C. dann auch in seinen späteren Arbeiten unter dem gleichen Titel [5]) den Ester auf dem Wege der Einwirkung von Thionylchlorid auf Methanol erhalten, wobei er gleichzeitig angibt, daß es ihm nicht gelungen sei, durch sinngemäße Variation der Mengenverhältnisse des Alkohols einerseits, des Thionylchlorids andererseits den Chlorsulfinsäuremethylester darzustellen. Von den Cariusschen Arbeiten sei noch erwähnt, daß er die schwierige Darstellungsmöglichkeit des Dimethylsulfits selbst wegen der dabei auftretenden „weitgehenden Zersetzung“ ausdrücklich hervorhebt. In späterer Zeit hat dann noch Arbusow [6]) eine verbesserte Vorschrift zur Darstellung der Schwefligsäureester gegeben; doch benützt auch er das Verfahren, diese Ester aus Säurechlorid und Alkohol darzustellen, so daß die grundsätzlichen Mängel dieser Darstellungsmethode dadurch nicht beseitigt wurden; somit erreicht A. z. B. die Darstellung des Diäthylsulfits auch nur mit einer Ausbeute von ca. 32 %, berechnet auf angewandtes Thionylchlorid. Eine Darstellung des Di-n-butylsulfits speziell sei noch erwähnt, die Bert [7]) in seiner Arbeit über „Sulfinone“ angegeben hat, und mit deren Hilfe er den Ester in einer Ausbeute von 65 % der Theorie erhalten haben will. In der genannten Arbeit gibt er an, den Schwefligsäureester gerade des n-Butylalkohols gewählt zu haben, weil dieser sich als am leichtesten zugänglich erwiesen habe . . . er hätte an sich zu seinen Zwecken auch den Schwefligsäureester irgendeines anderen Alkohols verwenden können, da der Alkylrest für den Verlauf seiner Reaktion unmaßgeblich ist und als Alkohol abgespalten wird. Es scheint

[4]) *A. 110*, 233
[5]) *A. 111*, 94
[6]) *C. 1909 II* 684
[7]) *C. 1924 II* 823

also der Butylalkohol bezüglich seiner Veresterung mit schwefliger Säure eine Sonderstellung im günstigen Sinne einzunehmen.

Über die Darstellung und Eigenschaften der Chlorsulfinsäureester finden sich in der Literatur nur wenige Veröffentlichungen. Neben den Arbeiten C. R. 35_{693} sowie denen von Carius, A. Michaelis und Wagner [8]) sowie Geuther [9]) beansprucht die Arbeit von A. Stähler und E. Schirm [10]) das größte Interesse. Während Carius behauptet, daß er bei Anwendung eines Überschusses an Thionylchlorid keinerlei Bildung von Chlorsulfinsäureester beobachtet, vielmehr das im Überschuß angewandte Thionylchlorid unverändert zurückerhalten habe, widersprechen Schirm und Stähler diesen seinen Angaben in ihren Arbeiten, indem sie angeben, verschiedene Vertreter dieser Estergruppe gerade durch Einwirkung von Thionylchlorid auf den entsprechenden neutralen Ester erhalten zu haben. Freilich bezeichnen Sch. und St. das Gesamtergebnis auch ihrer Arbeiten als nicht völlig zureichend, um einen zwingenden Beweis für die Existenz der Chlorsulfinsäureester erbringen zu können [11]).

Nachdem somit im vorstehenden eine kurze Übersicht über die bisherigen Darstellungsweisen der in dieser Arbeit untersuchten Estergruppen gegeben ist, sei nun im folgenden zur näheren Beleuchtung des Vorteils, den das Verfahren der Esterdarstellung durch Einwirkung der Halogenide auf die Salpetrigsäureester statt auf die Alkohole selbst besitzt, nachstehendes bemerkt:

Bei der Darstellung von Estern durch Einwirkung von Halogeniden auf Alkohole tritt der Reaktion gemäß Salzsäure auf, die ihrerseits in mehr oder weniger beträchtlichem Maße mit einem Teil der Alkohole unter Austritt von Wasser und Bildung von Alkyl- oder Arylchloriden reagiert [12]). Diese unerwünschte Nebenreaktion tritt in um so stärkerem Grade auf, als das angewandte Säurechlorid seiner speziellen Natur nach die Abspaltung von Wasser begünstigt. Ferner wird naturgemäß durch das gebildete Wasser ein Teil des Säurechlorids unter Salzsäurebildung zersetzt und somit auch seinerseits der beabsichtigten Reaktion entzogen neben dem bereits durch Bildung von Alkylchlorid dem eigentlichen Reaktionsverlauf entzogenen Alkohol. Daraus folgt, daß die

---

[8]) *B. 7,* $_{1074}$

[9]) *A. 224,* $_{223}$

[10]) *B. 44,* $_{321}$

[11]) *s. S. 12.*

[12]) *I.* $R \cdot CH_2OH + X \cdot Hlg = R \cdot CH_2O \cdot X + H \cdot Hlg$;
II. $R \cdot CH_2OH + H \cdot Hlg = R \cdot CH_2 \cdot Hlg - H_2O$

Darstellung von Säureestern in dieser Weise mit meist höchst unbefriedigenden Ausbeuten gelingt. Besonders treten diese störenden Nebenerscheinungen bei mehrwertigen Alkoholen auf, sogar so stark, daß eine Darstellung neutraler Ester mehrwertiger Alkohole auf diesem Wege, wie bereits oben erwähnt, nicht erreicht werden konnte.

Demgegenüber besitzt das Verfahren, organische Ester anorganischer Säuren auf dem Wege der Einwirkung der Halogenide auf die Salpetrigsäureester der betreffenden Alkohole darzustellen, den Vorteil, daß das bei diesem Reaktionsverlauf an Stelle der Salzsäure auftretende Nitrosylchlorid auf noch nicht umgesetztes Nitrit oder auf weitere am gleichen Molekül befindliche und mit salpetriger Säure veresterte Hydroxylgruppen nicht einwirkt, sondern vielmehr als Gas quantitativ entweicht, mit dem weiteren sich daraus ergebenden Vorteil, daß die Reaktionsprodukte einer weiteren Reinigung durch Ausschütteln usw. nicht bedürfen, sondern ohne weitere Operation sofort rein fraktioniert werden können. Endlich ist auch noch zu beachten, daß die zur Darstellung solcher Ester sonst verwendeten Alkohole natürlich absolut wasserfrei sein müssen, sofern die Ausbeuten nicht gleich von vornherein ungünstig beeinflußt sein sollen. Macht die Darstellung absolut wasserfreier Alkohole in kleinem Maßstabe zwar nur geringe Schwierigkeiten, so ist jedoch das Arbeiten mit wasserfreien Alkoholen bei größeren Verhältnissen recht unbequem und kostspielig. Freilich müssen bei Anwendung der Salpetrigsäureester diese ebenfalls völlig trocken sein, jedoch lassen sich diese wie jedes mit Wasser nicht mischbare noch in ihm lösliche Öl auch bei größeren Verhältnissen mit Leichtigkeit trocken erhalten und verarbeiten.

Da die Reaktionen wegen der starken Aktivität beider Komponenten, der Salpetrigsäureester einerseits, der Säurehalogenide andererseits, sehr leicht vonstatten geht, so können die meisten Ester bei niedriger Temperatur und ohne Anwendung von Druck ausgeführt werden. Es sei an dieser Stelle mit erwähnt, daß Beobachtungen bei der Verarbeitung von Glykoldinitrit die Existenz von Körpern, die im gleichen Molekül sowohl reaktionsfähiges Halogen, wie auch mit salpetriger Säure veresterte Hydroxylgruppen enthalten, sehr wahrscheinlich machen. So konnte bei der Einwirkung von Phosgen auf Äthylenglykoldinitrit ein Produkt erhalten werden, das beim Versuch der Isolierung durch Destillation noch einmal Nitrosylchlorid unter Bildung von Glykolkohlensäureester abspaltete, eine Reaktion, die sich nur vollziehen kann bei Annahme einer intramolekularen Reaktion eines

Monochlorsulfinsäureesters des Äthylenglykolmononitrits [13]). Über diese letztgenannten Beobachtungen sind eingehendere Versuche wegen Zeitmangels nicht unternommen worden, doch möchte ich mir dieses vorbehalten.

Bezüglich der Darstellung der Kieselsäureester nach dem neuen Verfahren kann im allgemeinen gesagt werden, daß sich diese danach mit besten Ausbeuten und in vorzüglicher Reinheit ohne Ausnahme erhalten lassen. Besonderes Augenmerk ist darauf zu richten, daß gegen Ende der eigentlichen Reaktion das vorgeschriebene Erhitzen sorgfältig beachtet wird. Anderenfalls sind, allerdings nur sehr geringe, Verunreinigungen durch halogenhaltige Körper nicht zu vermeiden. Treten solche evtl. doch einmal auf, so ist es nicht ratsam, diese durch Waschen mit Eiswasser entfernen zu wollen; zum mindesten bei Verarbeitung größerer Mengen sind große Verluste durch Verseifung die unvermeidliche Folge. Man kann in solchem Falle die Ester dadurch reinigen, daß man sie ein zweites Mal unter Zusatz einer geringen Menge einer organischen Base destilliert. Die dazu erforderliche Menge der Base ist auf Grund einer Bestimmung an Halogen des unreinen Produktes zu ermitteln. Diese evtl. zu beseitigenden Verunreinigungen sind jedoch so gering, daß sie nur dann stören, wenn es sich darum handelt, analysenreine Produkte zu bekommen. Die Kieselsäureester werden nach dem neuen Verfahren mit einer Durchschnittsausbeute von 80/85 % erhalten.

Zur Darstellung der Schwefligsäureester durch Einwirkung von Thionylchlorid ist zu bemerken, daß die Bildung dieser Ester noch wesentlich leichter vonstatten geht als die der Kieselsäureester. Die erhaltenen Produkte sind im ungünstigsten Falle bereits nach erfolgter zweiter Destillation des erhaltenen Rohproduktes analysenrein. Sie entstehen nach dem neuen Verfahren mit einer Durchschnittsausbeute von 87/90 %. Besonders interessant gestalteten sich die Versuche zur Darstellung der Chlorsulfinsäureester. Die wesentlichsten Hemmnisse in der Bearbeitung dieses Gebietes liegen offenbar, erstens in der äußerst leichten Zersetzlichkeit dieser Körper, die alle durchweg in mehr oder weniger starkem Maße dazu neigen, unter Abgabe von Schwefeldioxyd in die entsprechenden Alkyl- oder Arylchloride überzugehen, und zweitens in der Schwierigkeit der Trennung und Isolierung

---

[13]) I. $\begin{matrix}CH_2\cdot ONO\\ |\\ CH_2ONO\end{matrix} + COCl_2 = \begin{matrix}CH_2OCOCl\\ |\\ CH_2ONO\end{matrix} - NOCl;$

II. $\begin{matrix}CH_2OCO\,Cl\\ |\\ CH_2O\,NO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2O\\ |\\ CH_2O\end{matrix}\!\!>\!CO - NOCl$

der Chlorsulfinsäureester von ihren Ausgangsmaterialien und etwa entstandenen Nebenprodukten durch Destillation. Geradezu unmöglich scheint die Durchführung der Trennung bei den niederen Estern zu sein. Die Siedepunkte des Thionylchlorids, Chlorsulfinsäuremethylesters und Dimethylsulfits z. B. liegen, wie St. und Sch. bereits sagen, zu wenig auseinander, als daß sich eine einwandfreie Trennung durchführen ließe. Bei den höheren Estern hatten St. und Sch. bereits mehr Erfolg, doch heben sie hierbei die äußerst leichte Zersetzlichkeit der erhaltenen Produkte besonders hervor. Es lag nahe, die Darstellung dieser Estergruppe durch Einwirkung des Thionylchlorids auf die Salpetrigsäureester unter sinngemäßer Variation der Mengenverhältnisse zu versuchen, um so mehr, als Versuche in dieser Richtung der Eigenart der Reaktion wegen eindeutiger zu sein versprachen [14]). Da hierbei weder Salzsäure, noch durch diese bedingtes Wasser auftreten konnten, waren Verseifungsprodukte ebensowenig zu befürchten, wie etwa die Möglichkeit einer Halogenisierung zu bedenken war; dafür traten jedoch im Laufe der Versuche Erscheinungen anderer Art auf, die einerseits auch hierbei ein einwandfreies Resultat bei den niederen Estern verhinderten, andererseits aber über die Bildung der Chlorsulfinsäureester in einer den Cariusschen Angaben entgegenstehenden Weise Aufschluß gaben. Wie aus den nachstehenden Versuchen ersichtlich, war es nicht möglich, bei der Darstellung des Chlorsulfinsäuremethylesters zu einem eindeutigen, wohl definierten Produkt zu gelangen; Versuche, aus dem hierbei erhaltenen unreinen Produkt den Chlorsulfinsäuremethylester als gemischten Ester zu isolieren, wobei aus Gründen der Zweckmäßigkeit (um eine möglichst hohe Siedepunktsdifferenz zu bekommen) die weitere Umsetzung mit dem Nitrit des β-Chloräthylalkohols vorgenommen wurde, scheiterten [15]). Statt des erwarteten gemischten Esters entstand hierbei in der Hauptmenge Di-β-chloräthylsulfit. Wie weiter unten in der Beschreibung der Versuche selbst erörtert, veranlaßte dieses negative Ergebnis zu Versuchen anderer Art mit dem Erfolg, daß die gegenseitige Austauschbarkeit der Alkylreste zwischen Salpetrigsäureestern und Schwefligsäureestern festgestellt wurde, mit der Maßgabe, daß Nitrite von Alkoholen mit längerer Kette aus Schwefligsäureestern von Alkoholen mit niederer Kette, vornehmlich dem

---

[14]) $R \cdot CH_2 \cdot ONO + SOCl_2 = R \cdot CH_2OSO \cdot Cl + NOCl$

[15]) $CH_3OSOCl + Cl \cdot C_2H_4ONO = \begin{matrix} Cl \cdot C_2H_4O \\ \diagdown \\ SO + NOCl \\ \diagup \\ CH_3O \end{matrix}$.

Dimethylsulfit, diese als Nitrite verdrängen, um ihrerseits selbst in die Schwefligsäureester überzugehen.[16])

Ein nunmehr tatsächlich einwandfreies Ergebnis wurde jedoch erzielt bei Versuchen zur Darstellung des Chlorsulfinsäure-n-butylesters. Dieser Ester, der eine hohe Siedepunktsdifferenz aufweist, sowohl gegenüber seinen Ausgangsmaterialien, wie auch seinem neutralen Ester gegenüber, war mit Leichtigkeit zu isolieren und analysenrein zu erhalten. Ebenso und in gleich guter Ausbeute ließ sich der Chlorsulfinsäure-β-chloräthylester darstellen. Diese beiden Chlorsulfinsäureester erwiesen sich, sofern sie absolut rein waren, als verhältnismäßig beständig. Versuche, mit Hilfe dieses einwandfreien Chlorsulfinsäurechloräthylesters den bisher vergeblich gesuchten Methylchloräthylschwefligsäureester durch Einwirkung auf Methylnitrit darzustellen, scheiterten abermals. Da in diesem Falle die Umsetzung in bezug auf die Reaktion . . . Nitrit . . . Säurechlorid . . . wegen der Reinheit der Komponenten nur eindeutig verlaufen konnte, war die Bildung von wiederum Dichloräthylsulfit als Hauptprodukt nur durch die Annahme zu erklären, daß der primär entstandene gemischte Ester insofern unbeständig ist, als bei stark differenzierten Alkylresten ein gegenseitiger Austausch stattfindet, d. h. daß aus zwei Molekel gemischten Esters je ein Molekel neutralen einfachen Esters gebildet werden[17]). Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß es gelang, bei Verwendung von Chlorsulfinsäurechloräthylester einerseits und n-Butynitrit andererseits oder umgekehrt durch Verwendung von Chlorsulfinsäure-n-butylester und β-Chloräthylnitrit denselben gemischten Ester, nämlich das β-Chloräthyl-n-butylsulfit, einwandfrei zu erhalten.

Endlich wurde noch zum Abschluß der Arbeit die Darstellung von Chlorsulfinsäureestern durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die neutralen Ester untersucht, um über den Widerspruch zwischen den Arbeiten von Carius und denen von Stähler und Schirm Klarheit zu gewinnen. Das Ergebnis dieser Untersuchung war, daß entgegen den Ansichten von Carius die Chlorsulfinsäureester durch Behandlung der neutralen Ester mit Thionylchlorid im Überschuß bei Zimmertemperatur in glatter Weise und mit sehr guten Ausbeuten erhältlich sind[18]).

---

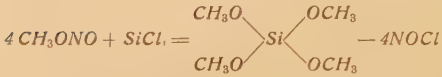
[16]) $(R\cdot CH_2O)_2\cdot SO + 2\cdot R'\cdot CH\cdot ONO \longrightarrow (R'\cdot CH_2O)_2SO + 2R\cdot CH_2ONO$

[17]) $2\cdot \begin{matrix} R\cdot CH_2O \\ R'\cdot CH_2O \end{matrix}\!\!>SO \longrightarrow \begin{matrix} R\cdot CH\cdot O \\ R\cdot CH_2O \end{matrix}\!\!>SO + \begin{matrix} R'\cdot CH_2O \\ R'\cdot CH_2O \end{matrix}\!\!>SO$

[18]) $\begin{matrix} R\cdot CH_2O \\ R\cdot CH_2O \end{matrix}\!\!>SO + SOCl_2 = 2R\cdot CH\cdot OSO\cdot Cl$

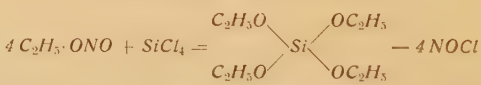
Versuchsteil.

Tetramethylsilikat.



Zu 42,5 g Siliziumtetrachlorid wurde unter anfänglicher Kühlung die berechnete Menge Methylnitrit, dargestellt durch Zutropfen der berechneten Menge konz. Salzsäure zu einer Mischung äquivalenter Mengen Methylalkohol und etwa 40 %iger Natriumnitritlösung zuzüglich eines starken Überschusses eingeleitet. In dem Grade, in dem die Reaktionswärme nachließ, wurde im Verlauf des Versuches die Kühlung gemäßigt, schließlich wurde gegen Ende des Versuches zum Sieden erhitzt, bis das Reaktionsprodukt nahezu den Siedepunkt des Tetramethylsilikats zeigte. Während der Reaktion entwich in reichlichen Mengen Stickstoffoxychlorid; die anfänglich durch gelöstes Nitrosylchlorid rotbraun gefärbte Flüssigkeit wurde nach Maßgabe der Erwärmung immer heller, um schließlich fast farblos zu werden. Das Reaktionsprodukt wurde sodann an einer mittleren Kolonne fraktioniert. Der als farblose Flüssigkeit von an Kampfer erinnerndem Geruch übergehende Ester destillierte bei 120—122 ° C. Zwecks endgültiger Identifizierung wurde die Substanz auf ihren Gehalt an Si untersucht und ergab einen solchen von 18,73 % gegenüber der Theorie von 18,57 %.

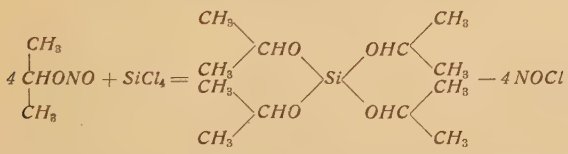
Tetraäthylsilikat.



In einem mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Thermometer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr versehenen Kolben wurden 300 g Siliziumtetrachlorid gegeben. Hierein wurden unter mäßigem Rühren im Verlauf von ca. 5 Stunden die erforderlichen Mengen Äthylnitrit eingeleitet, wobei durch Kühlung mittels Kältemischung die Temperatur während der ersten 4 Stunden zwischen 0—5 ° C. gehalten wurde. In der letzten Stunde wurde der Rest des Äthylnitrits unter lang-

samem Erhitzen des Reaktionsgefäßes bis schließlich auf ca. 110—115 ° eingeleitet. Die nötige Menge Äthylnitrit wurde in der Weise dargestellt, daß zu einer Lösung von 600 g Natriumnitrit in 800 ccm Wasser und 210 g Äthylalkohol eine andere Lösung von 400 g konz. Schwefelsäure in 600 ccm Wasser, zu welcher nach Erkalten ebenfalls 210 g Äthanol zugegeben waren, zugetropft wurde. Um eine gründliche Durchmischung der zulaufenden Flüssigkeit mit der im Entwicklungskolben befindlichen zu erreichen, wurde hierbei mittels eines durch Hg.-Verschl. abgedichteten Rührers langsam turbiniert. Das entwickelte Äthylnitrit wurde durch einen senkrecht stehenden Rückflußkühler, der durch Wasser von 35—40 ° C. gespeist wurde, geleitet, der Entwicklungskolben selbst wurde auf ca. 50 ° C. erhitzt. Aus dem geheizten Kühler gelangte das Gas in einen senkrecht abwärts führenden Kugelkühler, von hier aus in eine zweihälsige Flasche, in der sich die Hauptmenge des mitgerissenen Wassers kondensierte; aus lezterer trat es in zwei hintereinandergeschaltete Wulffsche Flaschen, deren erstere mit Chlorkalzium, die andere mit Glaswolle gefüllt waren. Aus der letzten Flasche trat es dann endlich in den Reaktionskolben ein. Sobald die ersten Mengen Äthylnitrit in das Reaktionsgefäß gelangten, begann sich das darin befindliche Siliziumtetrachlorid rotbraun zu färben. Da bei der im ersten Teil des Versuches niedrigen Temperatur das freigewordene Nitrosylchlorid fast völlig in der Reaktionsflüssigkeit gelöst bleibt, nimmt letztere stark zu, was in der Wahl des Reaktionsgefäßes bezüglich seiner Ausmessungen berücksichtigt werden muß. Beim Erhitzen während der letzten Stunde des Versuches entweicht das gelöste Gas, das Volumen nimmt infolgedessen stark ab und der Ester entfärbt sich fast völlig. Der rohe Ester wurde im Vakuum bei 15 mm fraktioniert und ging hierbei zwischen 54—56 ° C. als völlig farblose Flüssigkeit über. Die Ausbeute betrug 80—85 % der Theorie, berechnet auf angewandtes Siliziumtetrachlorid. Die Substanz wurde zur Identifizierung auf ihren Gehalt an Si analysiert und ergab einen solchen von 13,34 % gegenüber der Theorie von 13,57 %.

Tetraisopropylsilikat.



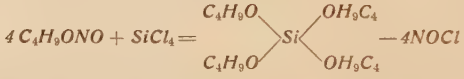
Zu 89 g Isopropylnitrit, die sich in einem mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Einlauf-

trichter versehenen Kolben befanden, wurden bei Einhaltung einer Temperatur von 20—25 ° 42,5 g Siliziumtetrachlorid langsam unter Rühren zugetropft. Es entwichen reichliche Mengen Stickstoffoxychlorid; die größte Menge des Gases blieb jedoch bei der angegebenen Temperatur im Reaktionsgemisch gelöst, wodurch letzteres tief rotbraun gefärbt wurde. Nachdem alles Siliziumtetrachlorid zugegeben und die Einwirkung beendet war, was sich an dem Aufhören der Selbsterwärmung erkennen ließ, wurde das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Hierbei gingen zunächst unter starker Wärmeabsorbtion die gelöst gewesenen Mengen Nitrosylchlorid fort, wobei sich die Flüssigkeit allmählich entfärbte; schließlich destillierte der in der Literatur noch nicht beschriebene Tetraisopropylorthokieselsäureester als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt $Kp._{15}$ 78—80 ° C. über. Die Ausbeute betrug 80 % der Theorie.

Durch die Analyse wurden gefunden: C = 54,61 %, H = 10,64 %, Si = 10,48 %.

Aus der Theorie berechnet sich: C = 54,5 %, H = 10,7 %, Si = 10,7 %.

Tetra-n-butylsilikat.

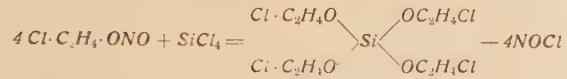


113 g n-Butylnitrit wurden in einen mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Einlauftrichter ausgerüsteten Kolben gegeben. Sodann wurden unter Kühlung 42,5 g Siliziumtetrachlorid unter Einhaltung einer Temperatur von 30—35 ° C. langsam zugetropft. Unter Entwicklung von Stickstoffoxychlorid setzte die Umsetzung sofort ein. Ein beträchtlicher Teil des Gases blieb in der Reaktionsflüssigkeit gelöst, wodurch dieselbe tief rotbraun gefärbt war. Nachdem alles Siliziumtetrachlorid zugegeben und die Einwirkung beendet war, wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert. Zunächst entfärbte sich der Ester unter starker Abkühlung und Abgabe der gelöst gewesenen Mengen Stickstoffoxychlorid, um dann als völlig farblose Flüssigkeit überzugehen. Dieser in der Literatur noch nicht beschriebene Ester siedet unter einem Druck von 18 mm zwischen 150—152 ° C. Die Ausbeute betrug 85 % der Theorie.

Durch die Analyse wurden gefunden: C = 60,21 %, H = 11,63 %, Si = 8,83 %.

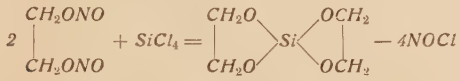
Aus der Theorie berechnet sich: C = 59,9 %, H = 11,3 %, Si = 8,8 %.

Tetra-β-chloräthylsilikat.



In einem mit Rührwerk (Hg.-Versch.), Rückflußkühler, Thermometer und Einlauftrichter versehenen Kolben wurden 120 g β-Chloräthylnitrit gegeben. Dazu wurden unter Rühren 42,5 g Siliziumtetrachlorid unter Einhaltung einer Temperatur von 30—35 ° C. zugetropft. Unter Abgabe von Nitrosylchlorid trat sofort die Reaktion ein. Infolge des gelösten Nitrosylchlorids war die Reaktionsflüssigkeit rotbraun gefärbt. Sobald alles Siliziumtetrachlorid zugegeben war, wurde das Produkt der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Das gelöst gewesene Gas wurde durch das Vakuum abgesogen, wobei sich die Flüssigkeit entfärbte, und der Ester sodann unter einem Druck von 15 mm zwischen 195—200 ° C. als völlig farblose Flüssigkeit überging. Die Ausbeute betrug 80—85 % der Theorie. Zur Identifizierung dieses an sich bekannten Körpers wurde der Gehalt des so gewonnenen Produktes an Si bestimmt und gefunden zu 7,95 % gegenüber der Theorie von 8,17 %.

sek. Glykolorthosilikat.



Zur Darstellung des Glykolsilikats kann man an sich in der Weise verfahren, daß man das Säurechlorid gelöst in Petroläther unter Rühren zu dem ebenfalls in Petroläther gelösten Nitrit zugibt. Das Silikat scheidet sich hierbei als amorphe weiße Substanz aus. Es ist jedoch meist nicht möglich, den in dieser Weise dargestellten Körper in ausreichender Reinheit zu erhalten. Da diese Substanz in keinem organischen Lösungsmittel löslich ist, auch nicht ohne Zersetzung schmilzt, destilliert auch im höchsten Vakuum nicht werden kann, kann sie auch von den bei der Herstellung mit eingeschlossenen Ausgangsmaterialien oder Nitrosylchlorid auf die üblichen Methoden nicht gereinigt werden. Da es somit also erforderlich war, dafür Sorge zu tragen, daß die Möglichkeit eines Mitreißens und Einschlusses fremder Substanzen ausgeschlossen resp. auf ein Minimum beschränkt wurde, mußte zur Darstellung dieses Körpers ein Kunstgriff angewendet werden, der diese Übelstände verhinderte und den Körper sofort in der nötigen Reinheit entstehen ließ. Zu diesem Zweck wurde verfahren, wie folgt:

In einen mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und zwei Tropftrichtern ausgerüsteten Kolben wurden ca. 200 ccm Petroläther gegeben und zum Sieden erhitzt. 42,5 g Siliziumtetrachlorid und 60 g Äthylenglykoldinitrit wurden mit Petroläther je auf 150 ccm aufgefüllt. Nunmehr wurden in den siedenden Petroläther des Reaktionsgefäßes gleichzeitig und möglichst genau im gleichen Mengenverhältnis die Siliziumtetrachloridlösung einerseits und die Nitritlösung andererseits durch je einen der Tropftrichter langsam eingetropft. Das freiwerdende Nitrosylchlorid entweicht hierbei sofort aus dem siedenden Petroläther und das gebildete Silikat fällt als amorphe weiße Substanz aus. Da bei diesem Verfahren erstens das frei werdende Nitrosylchlorid sofort entfernt wird, zweitens weder überschüssiges Nitrit noch Säurechlorid im Augenblick der Bildung des Silikats bei richtiger Arbeitsweise anwesend sind, können diese Substanzen auch nicht mitgerissen resp. eingeschlossen werden, ist diese Gefahr jedenfalls auf das Geringstmaß beschränkt. Sobald die beiden Lösungen völlig eingelaufen sind, wird das Reaktionsgemisch noch ca. $^1/_2$ Stunde am Sieden gehalten. Darauf wird der Ester abgesaugt, mit reinem Petroläther gewaschen und im Vakuum von 15—20 mm bei 95—100 ° C. von anhaftender Flüssigkeit befreit. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt ca. 85—90 % der Theorie.

Zur Identifizierung dieses an sich bekannten Körpers wurde sein Gehalt an Si bestimmt. Es ergab sich ein solcher von 19,1 % gegenüber der Theorie von 19,07 %.

Tetrabenzylsilikat.

$$4 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2ONO + SiCl_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2O \\ \\ C_6H_5 \cdot CH_2O \end{matrix} \diagdown\!\diagup Si \diagup\!\diagdown \begin{matrix} OH_2C \cdot C_6H_5 \\ \\ OH_2C \cdot C_6H_5 \end{matrix} - 4NOCl$$

In ein mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Einlauftrichter ausgerüstetes Gefäß wurden 54,8 g Benzylnitrit, gelöst in 150 ccm Ligroin, gegeben. Hierzu wurden unter mäßig schnellem Turbinieren 17 g Siliziumtetrachlorid, gelöst in 10 ccm Ligroin, langsam zugetropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg während des Versuches bis auf 45 ° C. und wurde bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Zugabe des Siliziumtetrachlorids durch geeignete Kühlung gehalten. Die Reaktion vollzog sich in der üblichen Weise unter Abgabe von Stickstoffoxychlorid und Rotbraunfärbung des Reaktionsgemisches durch die in Lösung befindlichen Gasmengen. Sobald alles Siliziumtetrachlorid zugegeben war, wurde das Ganze unter Rückfluß eine Stunde zum Sieden erhitzt, wobei das gelöste Nitrosylchlorid aus-

getrieben wurde und die Flüssigkeit sich fast völlig entfärbte. Darauf wurde unter einem Druck von 35—40 cm zunächst das Ligroin aus dem Wasserbad abdestilliert und sodann der zurückgebliebene Ester der fraktionierten Destillation unter einem Druck von 15 mm unterworfen. Hierbei ging der Tetrabenzylorthokieselsäureester unter einem Druck von 14/15 mm zwischen 295—300 ° C. über und erstarrte in der Vorlage, die durch Kältemischung gekühlt war, zu langen farblosen Nadeln vom Schmp. 32—33 ° C. Die Ausbeute betrug 70 % der Theorie.

Zur Identifizierung dieses an sich bekannten Körpers wurde das Produkt auf seinen Gehalt an Si untersucht und ein solcher von 6,23 % gefunden gegenüber der Theorie von 6,20 %.

Dimethylsulfit.

$$2CH_3 \cdot ONO + SOCl_2 = \begin{matrix} CH_3O \\ \diagdown \\ \diagup \\ CH_3O \end{matrix} SO - 2NOCl$$

In einen mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Gaseinleitungsrohr ausgerüsteten Kolben wurden 119 g Thionylchlorid gegeben; es wurde ein U-förmig gebogener Rührer angewandt, so daß das Gaseinleitungsrohr tief genug in die Flüssigkeit eintauchen konnte, um auch trotz des beim Turbinieren gebildeten Strudels mit seiner Mündung unter dem Flüssigkeitsspiegel bleiben zu können. Unter mäßig schnellem Turbinieren und unter Einhaltung einer Temperatur von 25—30 ° C. wurde ein mäßig schneller Strom Methylnitrit eingeleitet; letzteres wurde durch Zutropfen der berechneten Menge conz. Schwefelsäure zu einer Mischung äquivalenter Mengen einer Natriumnitritlösung (700 g Natriumnitrit auf 1000 ccm Wasser) und Methylalkohol bereitet und durch Überleiten über Chlorkalzium getrocknet. Während des Zuleitens des Methylnitrits färbte sich die Flüssigkeit durch das frei gewordene und größtenteils in derselben gelöste Nitrosylchlorid tief rotbraun. Sobald die berechnete Menge Methylnitrit zuzüglich eines Überschusses von etwa 10 % eingeleitet war, wurde das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation an einer mittleren Kolonne unterworfen. Unter Abgabe der gelöst gewesenen Mengen Stickstoffoxychlorids entfärbte sich die Flüssigkeit und ging der Ester als völlig farblose Flüssigkeit von an Aceton erinnerndem Geruch zwischen 124—129 ° C. über. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 90 %. Zur Identifizierung dieses an sich bekannten Körpers mit dem hier dargestellten wurde der Gehalt des letzteren an S ermittelt und derselbe zu 29,32 % gefunden gegenüber der Theorie von 29,1 %.

Diäthylsulfit.

$$2C_2H_5ONO + SOCl_2 = \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} \!\!> SO - 2NOCl$$

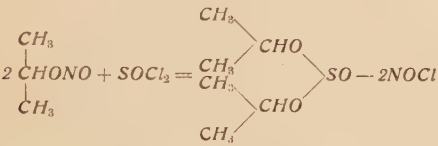
In einem mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Thermometer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr ausgerüsteten Kolben wurden 418 g Thionylchlorid gegeben. Unter mäßig schnellem Turbinieren wurde im Verlauf von ca 4 Stunden Äthylnitrit gasförmig eingeleitet. Die erforderliche Menge Äthylnitrit wurde in der Weise bereitet, daß zu einer Lösung von 600 g Natriumnitrit in 800 ccm Wasser und 210 g Äthanol eine weitere Lösung von 400 g conz. Schwefelsäure in 600 ccm Wasser, zu welcher nach Erkalten ebenfalls 210 g Äthanol zugegeben waren, zugetropft wurde. Zwecks gründlicher Durchmischung der zulaufenden Flüssigkeit mit der im Entwicklungskolben befindlichen wurde mit einem durch Hg.-Verschl. abgedichteten Rührer langsam gerührt. Letzteres gewährt gleichzeitig eine Konstanz der Gasentwicklung. Das entwickelte Äthylnitrit durchstrich zuerst einen senkrecht stehenden Rückflußkühler, der durch Wasser von 35—40 ° C. gespeist wurde, während der Entwicklungskolben selbst im Wasserbad auf ca. 50 ° C. erhitzt wurde. Aus dem geheizten Kühler gelangte das Gas durch ein senkrecht abwärts führendes Kugelrohr in eine Saugflasche, in der sich die größten Teile mitgerissenen Wassers kondensierten; aus dem seitlichen Ansatzrohr gelangte das Gas in zwei hintereinandergeschaltete Wulffsche Flaschen, deren erstere mit geschmolzenem Chlorkalzium, die andere mit Glaswolle gefüllt waren, um hierin das Gas von den letzten Spuren Feuchtigkeit zu befreien; von der letzten Flasche wurde das Gas dann endlich dem Reaktionskolben zugeführt. Sobald die gesamte zweite Lösung in den Entwicklungskolben eingelaufen war, wurde ein schwacher Luftstrom durch die Apparatur geleitet, um die in der Rohrleitung und den vorgeschalteten Gefäßen befindlichen Mengen Äthylnitrit dem Reaktionskolben zuzuleiten.

Sobald die ersten Mengen Äthylnitrit in den Reaktionskolben gelangten, begann sich das darin befindliche Thionylchlorid rotbraun zu färben, um bis zur Beendigung des Versuches infolge des bei der vorgeschriebenen Temperatur von 10 ° C. größtenteils in Lösung bleibenden Nitrosylchlorids ungefähr um die Hälfte an Volumen zuzunehmen. Es ist also von Wichtigkeit, von vornherein auf genügende Größe des Reaktionsgefäßes zu achten. Nach Beendigung des Einleitens

des Äthylnitrits wurde die im Reaktionskolben befindliche Flüssigkeit langsam auf 95—100 ° C. erhitzt, wobei das gelöste Nitrosylchlorid unter Entfärbung ausgetrieben wurde. Sodann wurde im Vakuum bei 13 mm fraktioniert; der Ester ging unter einem Druck von 13 mm zwischen 53,5—54 ° C. als farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch über. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 85 % der Theorie, berechnet auf angewandtes Thionylchlorid.

Zur Identifizierung dieses an sich bekannten Körpers wurde das gewonnene Produkt auf seinen Gehalt an S untersucht und ein solcher von 23,01 % gefunden gegenüber der Theorie von 23,04 %.

Di-isopropylsulfit.



89 g Isopropylnitrit wurden in 100 ccm Ligroin gelöst und in einen mit Rührwerk (Hg. - Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Einlauftrichter ausgerüsteten Kolben gegeben. Sodann wurden unter Turbinieren und unter Einhaltung einer Temperatur von 10—15 ° C. 59,5 g Thionylchlorid, gelöst in 100 ccm Ligroin, langsam zugetropft. Die Reaktion verläuft außerordentlich energisch; wendet man kein Verdünnungsmittel an, so findet nach Zugabe von ca. der Hälfte des Thionylchlorids explosionsartige Zersetzung unter Abgabe von Schwefeldioxyd statt. In der angegebenen Weise jedoch ließ sich der Versuch ohne Schwierigkeiten durchführen. Sobald alles Thionylchlorid zugegeben war, wurde das bei der niedrigen Temperatur fast völlig im Reaktionsgemisch gelöst gebliebene Nitrosylchlorid durch Ansetzen eines schwachen Vakuums abgesaugt. Sodann wurde unter einem Druck von ca. 35—40 cm das Ligroin vom Wasserbade abdestilliert. Der zurückgebliebene, schwach gelblich gefärbte Ester wurde nunmehr der fraktionierten Destillation im Vakuum unter einem Druck von 10 mm unterworfen, wobei der Ester als völlig farblose Flüssigkeit zwischen 57—58 ° überging. Die Ausbeute betrug 88—90 % der Theorie.

Zur Identifizierung dieses an sich bekannten Körpers wurde sein Gehalt an S bestimmt und zu 19,44 % gefunden gegenüber der Theorie von 19,29 %.

Di-n-butylsulfit.

$$2 \cdot C_4H_9ONO + SOCl_2 = \begin{matrix} C_4H_9O \\ C_4H_9O \end{matrix} \!\!> SO - 2NOCl$$

In einem mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Einlauftrichter versehenen Kolben wurden 110 g Butylnitrit gegeben. Hierzu wurden unter mäßig schnellem Turbinieren und unter starker Kühlung 59,5 g Thionylchlorid langsam zugetropft. Unter heftiger Reaktion entwich Stickstoffoxychlorid in großen Mengen, gleichzeitig färbte sich die Mischung rotbraun. Die Temperatur wurde während der Zugabe des Thionylchlorids zwischen 25—30 ° C. gehalten. Sobald alles Thionylchlorid zugegeben war, wurde das Ganze im Wasserbad 5 Minuten auf 95—100 ° C. erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit unter Abgabe der gelöst gewesenen Mengen Nitrosylchlorids nahezu völlig entfärbte; zugleich traten hierbei geringe Zersetzungserscheinungen auf, kenntlich an dem Auftreten von Schwefeldioxyd. Nach Entfernung des gelöst gewesenen Gases entsprach die Rohmenge fast genau dem aus der Theorie berechneten Gewicht. Der Ester wurde im Vakuum bei 15 mm fraktioniert und ging hierbei als völlig farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt $Kp._{15}$ 108/111 ° C. über. Die Ausbeute betrug 90 % der Theorie.

Durch die Analyse wurden gefunden: C = 49,58 %, H = 9,47 %, S = 16,71 %.

Aus der Theorie berechnet sich: C = 49,4 %, H = 9,3 %, S = 16,51 %.

Di-β-chloräthylsulfit.

$$2 \cdot ClC_2H_4ONO + SOCl_2 = \begin{matrix} ClCH_2 \cdot CH_2O \\ ClCH_2 \cdot CH_2O \end{matrix} \!\!> SO - 2NOCl$$

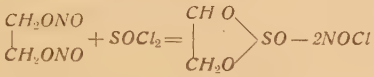
Zu 110 g β-Chloräthylnitrit, die sich in einem mit Rührer (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Einlauftrichter ausgerüsteten Kolben befanden, wurden 59,5 g Thionylchlorid vorsichtig unter mäßigem Turbinieren und unter Einhaltung einer Temperatur von 30—35 ° durch starke Kühlung zugetropft. Die Reaktion trat sofort ein und vollzog sich mit großer Heftigkeit, wobei Ströme von Stickstoffoxychlorid entwichen und sich die Mischung rotbraun färbte. Sobald alles Thionylchlorid zugegeben war, wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch ca. 10 Minuten im Wasserbad auf 95—100 ° erwärmt, wobei das gelöst gewesene Nitrosylchlorid entwich und die Flüssigkeit nahezu farblos wurde; es machten sich jedoch hierbei bereits geringe Zersetzungs-

erscheinungen bemerkbar, kenntlich am Auftreten von Schwefeldioxyd und Äthylenchlorid. Der rohe Ester wurde sodann im Vakuum bei 15 mm fraktioniert und ging hierbei nach geringem Vorlauf als völlig farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt $Kp._{15}$ 138/144 ° C. über. Die Ausbeute betrug 90 % der Theorie.

Durch die Analyse wurden gefunden: C = 22,88 %, H = 3,51 %, Cl = 34,33 %, S = 15,81 %.

Aus der Theorie berechnet sich: C = 23,19 %, H = 3,89 %, Cl = 34,25 %, S = 15,48 %.

Sek. Glykolsulfit.

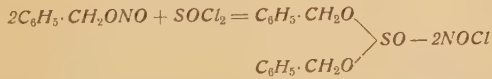


In einen mit Rührer (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Einlauftrichter ausgerüsteten Kolben wurden 60 g Glykoldinitrit gegeben. Hierzu wurden unter schnellem Turbinieren und unter starker Kühlung 59,5 g Thionylchlorid langsam zugetropft. Die Reaktionsflüssigkeit erwärmte sich, doch konnte die Temperatur durch Kühlung und durch geeignete Regelung des Zuflusses des Thionylchlorids bequem zwischen 30—35 ° C. gehalten werden. Nachdem alles Thionylchlorid zugegeben war, wurde noch ca. fünf Minuten im Wasserbad auf 95—100 ° C. erwärmt, wobei sich die entsprechenden Zersetzungserscheinungen wie bei dem vorigen Versuch bemerkbar machten. Die zuvor durch gelöstes Nitrosylchlorid rotbraun gefärbte Flüssigkeit wurde während des Erhitzens im Wasserbad völlig farblos. Die Menge des Rohproduktes betrug 50 g statt 54 g der Theorie. Der Ester wurde sodann im Vakuum bei 15 mm fraktioniert und ging hierbei als völlig farblose Flüssigkeit zwischen 62—67 ° C. über. Die Ausbeute betrug 80 % der Theorie.

Durch die Analyse wurden gefunden: C = 22,64 %, H = 3,69 %, S = 30,10 %.

Aus der Theorie berechnen sich: C = 22,21 %, H = 3,70 %, S = 29,66 %.

Dibenzylsulfit.



137 g Benzylnitrit wurden in 200 ccm Ligroin gelöst und in einen mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Einlauftrichter ausgerüsteten Kolben gegeben. Unter mäßig schnellem Turbinieren wurden hierzu

58,5 g Thionylchlorid, die in 100 ccm Ligroin gelöst waren, langsam zugetropft. Während des Einlaufens des Thionylchlorids wurde durch geeignete Kühlung die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 35—40 ° C. gehalten. Sobald alles Thionylchlorid eingelaufen war, wurde aus der durch das bei der Reaktion frei gewordene und in der Flüssigkeit mit rotbrauner Farbe gelöste Stickstoffoxychlorid entsprechend gefärbten Mischung das Ligroin unter einem Druck von ca. 40 cm aus dem Wasserbad abdestilliert. Das rohe Dibenzylsulfit war schwach gelb gefärbt und betrug 135 g gegenüber der Theorie von 131 g. Das Produkt wurde der Destillation im Vakuum unterworfen; unter starker Zersetzung ging der Dibenzylschwefligsäureester unter einem Druck von 12 mm zwischen 185—187 ° C. als farblose Flüssigkeit über. Weitaus der größte Teil des Rohproduktes zersetzte sich bei der Destillation: aus den 135 g Rohprodukt konnten nur 50 g als reiner Ester erhalten werden. Das unter diesen Umständen erhaltene reine Produkt wurde zur Identifizierung auf seinen Gehalt an S untersucht und ergab einen solchen von 11,84 % gegenüber der Theorie von 12,20 %. Um wegen der großen Verluste bei der Destillation dieses Körpers festzustellen, in wie weit bereits das Rohprodukt für technische Verwendung als genügend rein anzusehen sei, wurde auch das Rohprodukt bezüglich seines Gehaltes an S untersucht, und dieser zu 11,11 % gefunden gegenüber der Theorie von 12,2 %, woraus hervorgeht, daß bereits das Rohprodukt einen hohen Grad der Reinheit aufzuweisen hat und für technische Verwendung einer weiteren Reinigung für die meisten Fälle nicht erfordert.

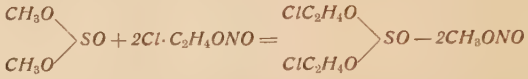
Chlorsulfinsäuremethylester.

$$CH_3ONO + SOCl_2 = CH_3OSOCl - NOCl$$

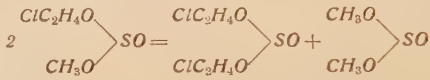
In einen mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Thermometer, Rückflußkühler und Einlauftrichter ausgerüsteten Kolben wurden 236 g Thionylchlorid gegeben. Sodann wurden unter Einhaltung einer Temperatur von 10—15 ° C. 2 Mol Methylnitrit eingeleitet. Das Methylnitrit wurde durch Zutropfen der berechneten Menge conz. Salzsäure zu einer berechneten Menge einer Mischung von Methylalkohol und Natriumnitritlösung dargestellt und durch Überleiten über Chlorkalzium getrocknet. Unter Austritt von Stickstoffoxychlorid und unter beträchtlicher Wärmetönung vollzog sich in üblicher Weise die Reaktion. Bei der angegebenen niedrigen Temperatur blieb das ausgeschiedene Gas größtenteils in der Reaktionsflüssigkeit gelöst, wodurch diese rotbraun gefärbt wurde. Sobald alles Methylnitrit eingeleitet war, wurde durch Anlegen eines Vakuums von ca. 40 cm das gelöste Nitrosylchlorid abgesaugt, wobei sich die Reaktionsflüssigkeit aufhellte. Die

Rohmenge wurde sodann unter einem Vakuum von 15 mm fraktioniert, wobei zunächst alles bis zum Siedepunkt $Kp._{15}$ 30 ° C. aufgefangen wurde; die Menge des Destillats betrug 164 g. Dieses Destillat wurde sodann ein zweites Mal, und zwar nunmehr bei einem Vakuum von 38—40 mm, fraktioniert. Hierbei zerfiel es in zwei Fraktionen: $Kp._{15}$ 28—30 ° C., diese betrug 91,5 g, und eine Fraktion $Kp._{15}$ 32—50 ° C., letztere betrug 56 g. Eine vollständig einheitliche Fraktion war also nicht zu erzielen: dieses lag vermutlich daran, daß die Siedepunkte der wahrscheinlich gleichzeitig anwesenden Körper, nämlich des Thionylchlorids, des Dimethylsulfits und des Chlorsulfinsäuremethylesters sich zu wenig von einander unterscheiden, als daß eine einwandfreie Trennung dieser Produkte zu erreichen wäre. Um einen Einblick in die Natur dieser beiden Fraktionen zu erlangen . . . eineAnalyse kam wegen bestimmt ermangender Einheitlichkeit nicht in Frage . . . wurden beide Fraktionen, jede für sich, mit einem anderen Nitrit nochmals zur Reaktion gebracht. Um ferner eine möglichst große Siedepunktsdifferenz zu erhalten, wurde zu diesem Zweck β-Chloräthylnitrit gewählt. In der Annahme, daß die Fraktionen aus dem gewünschten Chlorsulfinsäureester bestünden, wurden sie mit der auf Grund dieser Annahme berechneten Menge Chloräthylnitrit zuzüglich eines Überschusses von etwa 30 % derart in Reaktion gebracht, daß der „Chlorsulfinsäureester" zu dem in einem mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Einlauftrichter versehenen Kolben befindlichen Nitrit zugetropft wurde. Die Temperatur wurde hier beim Zulaufen des Nitrits zwischen 35—40 ° C. gehalten, sodann wurde das Ganze unter Rückfluß ca. 10 Minuten im Wasserbad auf 75—80 ° C. erwärmt, wobei das bei der Reaktion in üblicher Weise ausgeschiedene Nitrosylchlorid größtenteils entwich; durch Anlegen eines Vakuums von etwa 40 cm wurde es sodann völlig entfernt. Die Rohmenge des Produktes betrug bei der verarbeiteten Fraktion $Kp._{38}$ 28—32 ° C. 118 g gegenüber der Theorie von 124,4 g, bei der Fraktion $Kp._{38}$ 38—50 ° C. 70 g gegenüber der Theorie von 72,9 g. Die beiden Portionen wurden sodann, jede für sich, unter einem Druck von 18 mm fraktioniert, wobei sie beide einen langen Vorlauf, aus dem ein einheitlich siedendes Produkt nicht zu isolieren war: $Kp._{18}$ 70—135 ° C. lieferten und im übrigen in der Hauptsache Di-β-chloräthylschwefligsäureester ergaben, und zwar lieferten 118 g der Fraktion $Kp._{38}$ 28—32 ° C. neben einem Vorlauf von 38 g 74,8 g Dichloräthylsulfit, und die Fraktion $Kp._{38}$ 32—50 ° C. neben einem Vorlauf von 26,8 g 41,0 g Dichloräthylsulfit. Somit war also eine Differenzierung der bei der Darstellung des Chlorsulfinsäuremethylesters erhaltenen Fraktionen auf diese Weise nicht

möglich. Da die Entstehung des Dichloräthylsulfits hierbei, sowohl durch Einwirkung nicht in Reaktion getretenen Thionylchlorids, wie auch durch Austausch zwischen Dimethylsulfit und Chloräthylnitrit unter Abgabe von Methylnitrit n. d. Gl.:



theoretisch möglich erschien, und schließlich auch die Annahme einer Umsetzung etwa gebildeten Chloräthyl-methyl-sulfits in Dimethylsulfit und Dichloräthylsulfit n. d. Gl.:



berechtigt war, wurde, um hierüber Klarheit zu gewinnen, die Einwirkung von Dimethylsulfit auf β-Chloräthylnitrit untersucht. Zu diesem Zweck wurden 109,5 g = 1 Mol. β-Chloräthylnitrit mit 55 g = ½ Mol. Dimethylsulfit zusammengegeben. Die Mischung wurde in einen Rundkolben gebracht, in diesen ein Thermometer eingesteckt, und ein Rückflußkühler aufgesetzt. An letzterem wurde ein Gasableitungsrohr angebracht und die entweichenden Gase in einen vorgelegten Kolben, der mit 59 g = ½ Mol. Thionylchlorid beschickt war, geleitet. Der Reaktionskolben wurde im Wasserbad erwärmt; bei einer Temperatur von 50—55 ° C. begann eine lebhafte Entwicklung eines farblosen Gases, das sich mit dem in der Vorlage befindlichen Thionylchlorid unter Abgabe von Nitrosylchlorid umsetzte. Hierdurch verriet sich dieses Gas bereits als Methylnitrit. Nach ca. 5 Stunden, während deren je nach Maßgabe des Nachlassens der Gasentwicklung die Temperatur langsam bis schließlich auf 75 ° C. gesteigert worden war, war die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt in der Vorlage wurde an einer mittleren Kolonne fraktioniert; da die Umsetzung nicht quantitativ verlaufen zu sein brauchte, war ein Gemisch von Thionylchlorid, Chlorsulfinsäuremethylester und Dimethylsulfit zu erwarten gewesen, was sich auch bestätigte. Aus den bereits oben genannten Gründen war in diesem Gemisch der Gehalt an den einzelnen Körpern zu bestimmen nicht möglich, wohl aber bestanden die höchstsiedenden Anteile dieses Gemisches aus nahezu reinem Schwefligsäuredimethylester und konnten als solcher durch den Siedepunkt (124—125 ° C.), wie durch seinen charakteristischen an Aceton erinnernden Geruch mit genügender Sicherheit erkannt werden. Das eigentliche Reaktionsprodukt betrug in der Rohmenge 103 g gegenüber der berechneten von 103,5 g. Das Rohprodukt wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum

unterworfen, wobei sich dann tatsächlich die Hauptmenge des Destillats als Di-β-chloräthylsulfit erwies. Durch diesen Versuch war also die Verdrängbarkeit des Methylrestes zugunsten der längeren Kette nachgewiesen, und für das Auftreten des Dichloräthylsulfits bei den Versuchen zur Darstellung eines gemischten Esters mit Hilfe des vermeintlichen Chlorsulfinsäuremethylesters an Stelle dieses die Erklärung gefunden.

Chlorsulfinsäure-isopropylester.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHONO + SOCl_2 = \\ | \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOSOCl - NOCl \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

In einen mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgerüsteten Kolben wurden 119 g Thionylchlorid gegeben. Hierzu wurden unter schnellem Turbinieren und unter genauer Einhaltung einer Temperatur von (—2) — (— 3) ° C. (Kühlung durch Kältemischung) 90 g Isopropylnitrit langsam zugetropft. Die Reaktion verlief unter starker Wärmeabgabe. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich durch das ausgeschiedene Nitrosylchlorid dunkelrotbraun, das bei dieser niedrigen Temperatur fast völlig in der Flüssigkeit gelöst blieb. Sobald die Temperatur während des Versuches über + 3 ° C. stieg, machte sich bereits Zersetzung und Entwicklung von Schwefeldioxyd bemerkbar. Nachdem alles Isopropylnitrit zugelaufen war, wurde das gelöste Nitrosylchlorid mit Hilfe eines schwachen Vakuums von etwa 35 bis 40 cm abgesaugt. Die Menge des so erhaltenen Rohproduktes betrug ca. 138 g gegenüber der Theorie von 142,5 g. Das nach Entfernung des Nitrosylchlorids fast völlig entfärbte Rohprodukt wurde sodann am hohen Vakuum fraktioniert. Dieses gelang bei Benützung einer Wasserstrahlpumpe, d. h. also bei Anwendung eines normalen Höchstvakuums von 15 mm, nicht ohne sehr erhebliche Zersetzung. Letztere bedingte ein fortwährendes Sinken des Vakuums und damit eine konstante Verschiebung des Siedepunktes. Aus diesem Grunde ist der Destillationsverlauf in folgender Tabelle unter Angabe der jeweiligen Siedetemperaturen bei den jeweiligen Vakua angegeben:

$Kp._{27}$ 37°; $Kp._{33}$ 43°; $Kp._{35}$ 45°; $Kp._{36}$ 46°;
$Kp._{37}$ 47°; $Kp._{38}$ 48°; $Kp._{39}$ 49°

Ca. 50 % der Substanz hatten sich auf diese Weise während der Destillation zersetzt; nach dreitägigem Stehen hatte sich der Körper völlig zersetzt.

Wegen der starken Zersetzung selbst bei Destillation im Vakuum war ein analysenreines Produkt nicht zu erhalten.

Chlorsulfinsäure-n-butylester.

$C_4H_9ONO + SOCl_2 = C_4H_9OSOCl - NOCl$

Zu 155 g Thionylchlorid = 1 Mol. zuzüglich 30 % Überschuß, die sich in einem mit Rückflußkühler, Rührwerk (Hg.-Verschl.), Thermometer und Einlauftrichter versehenen Kolben befanden, wurden unter mäßig schnellem Turbinieren 103 g n-butylnitrit langsam zugetropft. Die Reaktionswärme war gering; durch äußere Kühlung wurde die Temperatur während des Zulaufens des Nitrits zwischen 15—20 ° C. gehalten. Nachdem alles Butylnitrit zugegeben war, wurde die Reaktionsflüssigkeit im Wasserbad langsam bis auf 95 ° C. erwärmt, wobei die Hauptmenge des in der Flüssigkeit mit rotbrauner Farbe gelösten Nitrosylchlorids entwich. Nachdem diese Temperatur ungefähr während 10 Minuten gehalten worden war, wurde das Produkt der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Zunächst wurde durch das Vakuum das im Überschuß angewandte Thionylchlorid abgesogen, sodann ging der Chlorsulfinsäure-n-butylester unter einem Druck von 19 mm zwischen 69—79 ° C. über. Neben dem Chlorsulfinsäureester hatten sich beträchtliche Mengen Di-n-butylsulfit gebildet, und zwar waren 53,1 % des angewandten Nitrits in den gewünschten Chlorsulfinsäureester und 35,5 % in den neutralen Ester umgewandelt worden; insgesamt waren also 88,6 % des angewandten Nitrits umgesetzt worden. Die Ausbeute an Chlorsulfinsäurebutylester betrug also 53 %. Nach dem im folgenden Versuch (Chlorsulfinsäure-β-chloräthylester) beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Chlorsulfinsäureestern durch Einwirkung von Thionylchlorid auf das neutrale Sulfit läßt sich der Chlorsulfinsäure-n-butylester in einer Ausbeute von 90 %, berechnet auf angewandtes neutrales Sulfit, erhalten.

Aus der Analyse ergaben sich: C = 30,41 %, H = 5,71 %, Cl = 22,62 %, S = 21,08 %.

Aus der Theorie berechnen sich: C = 30,66 %, H = 5,79 %, Cl = 22,64 %, S = 20,47 %.

Chlorsulfinsäure-β-chloräthylester.

$ClC_2H_4ONO + SOCl_2 = ClC_2H_4OSOCl - NOCl$

In einen mit Rührwerk (Hg.-Verschl.), Rückflußkühler, Thermometer und Einlauftrichter ausgerüsteten Kolben wurden 119 g Thionylchlorid gegeben. Hierzu wurden unter Einhaltung einer Temperatur von 35—40 ° C. durch geeignete Kühlung und unter mäßig schnellem Turbinieren 109,5 g β-Chloräthylnitrit langsam zugetropft. Nach etwa einer halben Minute

setzte die Reaktion mit schwacher Wärmetönung ein unter Abgabe von Stickstoffoxychlorid in üblicher Weise, wobei sich die Flüssigkeit durch Lösung dieses Gases rotbraun färbte. Sobald alles Chloräthylnitrit zugegeben war, wurde das Ganze noch ca. 10 Minuten im Wasserbad auf 75 ° erhitzt, wodurch das in der Flüssigkeit gelöste Gas fast völlig ausgetrieben wurde. Die Menge des hiernach nur noch schwach gelb gefärbten Rohproduktes betrug 154 g gegenüber der Theorie von 163 g. Das Reaktionsprodukt wurde sodann der franktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die gesamte Flüssigkeit ging dabei als völlig farblose Flüssigkeit über. Es traten bei der Darstellung nach vorstehendem Verfahren zwei ziemlich gleich große Hauptfraktionen auf: $Kp._{15}$ 80—90 ° C. und $Kp._{15}$ 135—145 ° C., deren erstere den gewünschten Chlorsulfinsäure-β-chloräthylester, deren zweite das Di-β-chloräthylsulfit darstellten. Die Destillation hatte ergeben:

$Kp._{15}$	bis 80 °	0,8 g
	80— 90 °	63,9 g
	90—135 °	0,5 g
	135—145 °	55,7 g
Rückstand über	145 °	2,4 g

Es gingen also gegenüber der zur Destillation angewandten Menge 31,2 g verloren. Diese 31,2 g bestanden aus nicht in Reaktion getretenem Thionylchlorid, das durch das starke Vakuum abgesogen wurde. Diese Erscheinung ließ vermuten, daß die Bildung des Chlorsulfinsäureesters sich nicht in der Weise vollzogen hatte, daß das Thionylchlorid zuerst mit dem einen, dann mit dem anderen Cl-Atom in Reaktion getreten war . . . es wäre sonst bei Annahme eines Reaktionsverlaufes in diesem Sinne die Bildung des neutralen Esters bei gleichzeitiger Anwesenheit von überschüssigem Thionylchlorid unverständlich . . ., sondern es sprachen diese Tatsachen viel eher für einen Verlauf der Reaktion in dem Sinne, daß sich das Nitrit mit dem Thionylchlorid sofort bis zum neutralen Ester umgesetzt hatte, und dieser sodann mit dem überschüssigen Thionylchlorid den Chlorsulfinsäureester gebildet hatte n. d. Gl.:

$$(ClC_2H_4O)_2 \cdot SO + SOCl_2 = 2 \cdot Cl \cdot C_2H_4OSOCl$$

Diese Reaktion vollzieht sich jedoch offenbar nur in Gegenwart eines relativ starken Überschusses an Thionylchlorid in ausreichendem Maße, denn sonst hätte auch bei Annahme eines Reaktionsverlaufes in diesem Sinne der Chlorsulfinsäureester als Hauptprodukt entstehen müssen.

Der Annahme eines Reaktionsverlaufes in letztformulierter Weise stehen die Beobachtung von Carius einerseits scheinbar

entgegen, während andererseits Stähler und Schirm angeben, verschiedene Chlorsulfinsäureester durch Einwirkung von Thionylchlorid auf neutrale Ester dargestellt zu haben. Während bei den vorstehenden Versuchen dieser Arbeit zum Teil gleiche oder ähnliche Schwierigkeiten bei der Darstellung von Chlorsulfinsäureestern auftraten, wie sie auch Stähler und Schirm bezüglich der Trennung der einzelnen Fraktionen bei ihrer Arbeit hatten, bot das Arbeiten mit Butyl- und Chloräthylalkohol resp. ihrer Salpetrigsäureester eine vorzügliche Möglichkeit, die Entstehungsweise und das Verhalten ihrer Sulfinsäurester zu untersuchen und über den Widerspruch zwischen den Angaben von Carius und denen von Stähler und Schirm Aufklärung zu erlangen. Zuvor wurde noch untersucht, inwieweit ein Überschuß von Thionylchlorid die Ausbeute an Chlorsulfinsäureester gegenüber dem hierbei gleichfalls entstehenden neutralen Ester zu beeinflussen imstande ist. Zu diesem Zweck wurde der letztgeschilderte Versuch dieses Mal unter Anwendung eines Überschusses von 30 % an Thionylchlorid wiederholt. Die Reaktion verlief in glatter Weise wie vor; die Menge des Rohproduktes entsprach dem Verlust an ausgetretenem Nitrosylchlorid. Bei der Destillation im Vakuum wurde zunächst das überschüssige Thionylchlorid abgesogen, sodann verlief die Destillation wie folgt:

$Kp._{15}$	bis 80°	0,5 g
	80— 90°	103,0 g
	90—135°	1,0 g
	135—145°	31,0 g
Rückstand über	145°	1,5 g

Dieses Ergebnis bedeutet gegenüber dem vorigen eine Mehrausbeute an Chlorsulfinsäureester von ca. 22 % = einer Gesamtausbeute von 63 % der Theorie, berechnet auf angewandtes Chloräthylnitrit, ein Ergebnis, das den Verlauf der Reaktion in dem Sinne, daß die Bildung des Chlorsulfinsäureesters über den neutralen Ester verlaufen würde, noch wahrscheinlicher machte. Um dieses nunmehr festzustellen, wurde die Einwirkung von Thionylchlorid auf den neutralen Ester untersucht. Zu diesem Zwecke wurde ½ Mol. = 103 g Di-β-chloräthylsulfit mit ½ Mol. Thionylchlorid = 59,5 g zuzüglich eines Überschusses von ca. 30 %, d. h. also 77 g, versetzt und nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur im Vakuum bei 15 mm fraktioniert. Das Ergebnis war wie folgt:

$Kp._{15}$	bis 80°	0,5 g
	80— 90°	118,0 g
	90—135°	0,2 g
	135—145°	24,0 g
Rückstand über	145°	1,4 g

Durch diesen Versuch ist also im Gegensatz zu der von Carius ausgesprochenen Ansicht die Bildung von Chlorsulfinsäureester durch Einwirkung von Thionylchlorid im Überschuß auf neutrale Ester erwiesen und die Darstellung dieser sogar in guten Ausbeuten als möglich befunden worden.

Der so erhaltene Chlorsulfinsäure-β-chloräthylester wurde analysiert und ergab: C = 15,12 %, H = 2,68 %, Cl = 43,47 %, S = 20,19 %.

Die Theorie verlangt: C = 14,73 %, H = 2,47 %, Cl = 43,50 %, S = 19,67 %.

An dieser Stelle möchte ich Gelegenheit nehmen, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. H. Thoms und Herrn Prof. Dr. K. W. Rosenmund für ihr stetes Interesse und ihre jederzeitige weitgehende Hilfsbereitschaft meinen aufrichtigsten Dank kundzutun.

Lebenslauf

Ich, Werner Felix Eduard Bolzani, bin geboren am 8. Juni 1900 als Sohn des Fabrikanten Emil Bolzani und seiner Ehefrau, Hewig geb. Matens. Ich bin evangelischer Konfession.

Nach Besuch des Schiergymnasiums zu Berlin-Lichterfelde trat ich nach dort i Mai 1918 bestandener Notreifeprüfung als Fahnenjunker in das Kgl. Preuß. Pion.-Batl. Nr. 8 in Koblenz ein.

Infolge der durch die Revolution vom 9. November 1918 veränderten Verhältnisse nah ich Ende 1918 meinen Abschied aus dem aktiven Heeresdienst, bezog die Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin und wandte mich sogleich dem Studium der Chemie zu. Nach Ablegung des Verbandsexamens am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin war ich mit meiner Promotionsarbeit beschäftigt, als mich im März 1923 die allgemeinen wirtschaftlichen Verhältnisse zwangen, diese aufzugeben, und zwecks Erwerb des Lebensunterhalts in die Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation zunächst als Werkstudent einzutreten. Nach einhalbjähriger Tätigkeit wurde ich von der gleichen Firma als Chemiker angestellt. Infolge Einschränkung der wissenschaftlichen Betriebe wurde ich sodann im Juli 1925 unter Gewährung meiner Bezüge für die Dauer eines Jahres als Karenzentschädigung gekündigt. Diese Zeit benutzte ich, um eine von mir neben meiner dienstlichen Tätigkeit begonnene wissenschaftliche Arbeit zu Ende zu führen, wozu mir meine bisherige Firma freundlicherweise ihre wissenschaftlichen und technischen Mittel zur Verfügung stellte. Nach Beendigung meiner Dissertation reichte ich dieselbe der Philosophischen Fakultät der Universität Berlin ein und bestand die Promotionsprüfung am 15. Juli 1926.